

# **Espacenet** Bibliographic data: JP 55126552 (A)

### **GLASS FIBER SIZING AGENT**

1980-09-30 **Publication date:** 

ITOU HARUYASU; NINOMIYA YUUHACHI ± Inventor(s):

ASAHI FIBREGLASS CO + Applicant(s):

C03C25/10; (IPC1-7): C03C25/02 - international: Classification:

- European:

JP19790032318 19790322 Application number: JP19790032318 19790322 Priority number(s):

 JP 62042870 (B) Also published as:

Cited documents: JP36023849 (A) JP47017116 (A) JP52144496 (A) View all

# Abstract of JP 55126552 (A)

PURPOSE:To provide a glass fiber sizing agent contg. a quat. ammonium salt having a 10-18C straight chain hydrocarbon group, etc., causing little migration phenomenon, and having antistatic effect. CONSTITUTION: The glass fiber sizing agent is composed of a quat. ammonium salt represented by formula I, a lubricant such as stearic acid and a film forming agent such as starch as essential components. The ammonium salt may be lauryltrimethylammonium chloride. The amt. of the lubricant in the sizing agent is adjusted to 0.05-0.5wt%, and the amt. of the film forming agent to 1-15wt%. About 0.05-0.6wt% of a coupling agent such as vinyltrichlorosilane may be added to the sizing agent. A glass fiber strand formed with this sizing agent undergoes little migration and shows sufficient and uniform antistatic action when drawn out and dried.; In addn., it generates no static electricity in cutting or other process.



Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database

5.7.22; 92p

#### ⑩ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

## ⑩ 公開特許公報 (A)

昭55—126552

⑤ Int. Cl.³C 03 C 25/02

識別記号

庁内整理番号 6625-4G ❸公開 昭和55年(1980)9月30日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 4 頁)

9硝子繊維サイジング剤

20特

願 昭54-32318

②出 願 昭54(1979) 3 月22日

⑫発 明 者 伊藤晴康

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑫発 明 者 二宮佑八

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑪出 願 人 旭フアイバーグラス株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目一

番二号

切代 理 人 弁理士 元橋賢治

外1名

明 細 警

1. 発明の名称 硝子繊維サイジング剤

2. 特許請求の範囲

(ことに R<sub>1</sub>は炭素数 C<sub>10</sub>~ C<sub>16</sub>の直鎖炭化水素基、R<sub>2</sub>はメチル塞、エチル基、ラウリル基又はステフリル 3、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はメチル塞、エチル基又はペンジル塞)で装わされる第 4 級アンモニウム塩を含む硝子繊維サイジング剤。

#### 3. 発明の鮮細な説明

本 が明は 備子 繊維を 製造する 採用いられるサイシング 剤の 退配に 関するものであり、 帯 延防止効果を 有し且 グマイグレーンヨン が現象の少ないサイシング 州を提供することを目的とする。

領子機維ストランドはフツシングから引出された多数の領子単機維にサイジング剤を附与し 以東して高速で回答するマンドレルに嵌筆され たチューブ(私製或はプラスチック製)上に巻 ad ta

取ることによつて製造される。チューブ上に巻 取られたストランドはケーキと呼ばれ、優すれ ば加減して乾燥後巻戻し、ロービング、チョッ ブドストランド、チョップドストランドマット、 撚糸等の製造に使用される。

ロービングは又ブツシングから引出された硝子級維の極めて多议に集束剤を附与して采束し これを直接円筒状に巻取ることによつて製造す ることもでき、得られた大直ゼロービングは其 後乾燥して出荷される。

上記いづれの場合にも相当を厚みにき取られたストランド、ロービングのような硝子線維束は集束剤で湿つれ状態(通常水分 5 ~ 2 0 多位)で得られ使用的に乾燥されるが、この緑 "マイグレーション"を生ずる。このマイグレーションが大きいと、以下述べるようなトラブルの原因となる。

ケーキ、 直毯ロービングのように 油当の 厚み に 巻取られた 硝子 繊維束を 乾燥すると水分はそ の表面から蒸光し、これに伴ない内部の水分が

(2)

特開昭55-126552(2)

サイジング剤は適常、調精剤、フィルム形成剤を必須成分として含み、必要に応じてシラントカップリング剤が加えられる。更にストランド、ロービングを乾燥波引出し、切断する場合の静電気発生によるトラブルを防止する目的でサイジング剤中に帯電防止剤が添加される。 帯電防止剤としては塩化リチウム、塩化アンモニウム等が広く用いられるが、帯電防止剤を添加するとマイグレーションが著しく減大し、その含有量が不均一となるため、帯電防止効果を生する

本発明者はマイグレーションの少なく均一な 帯電防止作用を有するサイジング剤を持るため 研究を重ねた端米一般式 R<sub>2</sub>

部分と生じない部分が生成することが判明した。

(ことに R<sub>1</sub>は炭素数 C<sub>10</sub>~ C<sub>18</sub> の直頭炭化水条 塩、 R<sub>2</sub>はメチル塞、エチル塞、ラウリル塞、又 はステアリル塞、 R<sub>3</sub>、 R<sub>4</sub> はメチル塞、エチル<sub></sub> スンジル塞で設わされる第 4 級アンモニウム塩

(4)

別を附与した硝子機雄を不飽和ポリエステル樹脂の補強はとして使用すると、樹脂の硬化は硝子繊維補強体と不飽和ポリエステル海脂との界面において場始され、この部分で特に強固な結合が形成されるため、この界面に空蹊が生じたり、この界面の腰間部分から水が侵入したりするととが防止され、耐水性が向上するものと思われる。

次に本光明を更に具体的に説明する。

(ことに R1は炭素奴 010~018の直頭炭化水業基、R2はメチル基、エチル基、ラウリル塞又はステアリル選、 R3、 R4、はメチル基、エチル産又はペンジル選)で変わされる第4級アンモニウム塩を使用する。

本アンモニウム塩において B,としては、 例えばラウリル法、 ステアリル基が好適に使用できる。 本アンモニウム塩として好通に 使用できる

次第に装面に移動する。水分が移動すると水分と共にサイジング剤を構成する固形成分も移動し、 このため装面部に近い硝子線維束ほど固形分の含有量が大となる。この現象をマイグレーションと呼ぶが、マイグレーションを生すると次のようなトラブルが発生する。

即ち、硝子繊維束に対するサイジング剤の附 潜量が不均一となり、品質ムラの原因となる。 装面部に減出した部分はサイジング剤の含有量 が特に大となり時としては消色を生ずる。

ケーキの場合装面部を形成するストランドは 性性連続しており、この連続したストランドを 取除くことにより、この消色部分のストランド を原料とした製品への混入を防止することがで きる。しかしながら直送ロービングは円筒状に 形成され、この端級部を構成でに散在する ためこの着色部分だけ除去してロービングを使 州することができず、ロービングを原料とした 製品の品質低下を招来する。

(3)

المسيد المعتاب

(以下本アンモニウム塩という)を含むサイジング剤が値めて好適な結果を与えることを見出 し本発明として提案したものである。

以下述べる実施例にも見る成り、本発明サイシング剤を使用して得られたロービング、ストランドはマイグレーションが少く充分且つ均一な帯電防止作用を有するほか本発明のサイシング剤を使用して得られた硝子被維を不飽やボリエステルの補強材として用いてFRPを製造すると近明性が良く、便化速度がはやい耐水性の大きい、FRPが得られるととが見出された。

本アンモニウム塩が何故帯電防止作用を有するか、又本アンモニウム塩が不避和ポリエステル酸脂と如何なる反応を行なうかは明らかでない。しかしながら本アンモニウム塩の存在下に不超和ポリエステル酸脂の硬化を行なわせると、不飽和ポリエステル酸脂の硬化が促進され、強固な紹合が得られると共に透明性の高いFRPが得られる。

とのため本アンモニウム塩を含むサイジング

(5)

ものとしては例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド及びアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが特に打適な結果を与

本アンモニウム塩の添加量は液状サイジング 剤に対し 0.0 1~1 重量 5 とするのが適当である。

本発明のサイジング剤としては本アンモニウム塩の他に必須成分として潤滑剤、フイルム形 放削を含むサイジング液を使用する。

調滑剤としては例えば、ステアリン酸、カブリル波、又はベラルゴン酸とテトラエチレンペンタミンとの縮合物、脂肪酸のエチレンオキサイド縮合物等を用いることができる。

又フィルム形成湖としては、破粉、腰粉誘導(7)

. لأثر

にはビニールトリクロロシラン、ビニールートリスーβーメトキシエトキシンラン、ビニールトリエトキシンラン、アーアミノブロビルトリエトキシンラン等である。その他シラン系カツブリング剤としてアーメタクリロキシブロビルトリメトキシンランのような不飽和シラン、3,4-エポキシンクロヘキシルエチルトリメトキンシランのようなエポキシシラン等が挙げられる。

サイシング剤中の調滑剤は 0.05~0.5 値量 %、フイルム形成剤は 1~15 値 値 %、カップ リング剤は 0.05~0.6 重量多程度とするのが 通当である。

なお本端明補滑削上記成分の他に乳化安定剤 等の副成分を含有するものを使用することがで まる。

次に本発明サイジング剤の使用方法を硝子酸 雄ストランドの製造方法を削として説明する。

ブツシングから引出した太さ4~25μ程度 の多数の領子繊維に本先明サイシング湖を附与し、 特開昭55-126552(3)

で挟わされる。シランカップリンク剣を用いる ことができる。上式においてRは -CH=CH<sub>2</sub> 又 は -CH<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub> -OH<sub>2</sub> -NH<sub>2</sub> のようなアミノアルキ ル基であり、R'は C& 又は -OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub> H<sub>3</sub> のよ うな低級アルコキシ話である。そして 3 個の R' は同一であつても異なつていてもよい。具体的

(8)

接すれば複数絆に分割し、100~4000本程度線束してなる硝子繊維ストランドを巻取りケーキとする。このケーキを炉に送り110~150℃に約10時間程度加盛して乾燥し、次いで多数のケーキから並列的にストランドを引出し所定の長さに切断してチョンブドストランドを得ることができる。なおサイジング剤の耐与量は固形分として硝子繊維に対し01~2種類を提送とするのが適当である。

本発明の方法によつておられた例子 設能ストランドは引出し、又乾燥に誤しマイグレーションを生ずるととが少なく、充分且つ均一な帯は防止作用を言し、切断等の誤評或気を発生するととがない。

更に又本先明のサイシング剤を使用して得られたストランド製品(例えばチョップドストランド)を補強材として使用し、不思和ポリエステル材脂を含變せしめて変化せしめFRPを得るとき、硬化速度は大きく、透明性、耐水性の優れたFRPを得るととができる。

(10)

特開昭55-126552(4)

下記組成のサイジング剤を使用し、実施例1 と同様の選果を得た。

酢ピエマルジョン(固形分50角)	8.0 wt9
ァーメタクリロキンプロピルメトキ シンラ	> 0.3
スラアリルトリメチルアンモニウムクロラ	ኅ <b>ነ</b> ⁴ በ.3
氷酢酸	0. 2
atr .	748 - <del>16</del>

#### 买施例3

実 旭例1,2のストランド切断物を不飽和ポリエステル 同脂の補殖材として用い透明性に緩れ、耐水性の良好なFRPを得るととができた。

特 許 出 顧 人 旭ファイバーグラス株式会社

七埋人元 横 黄 右 经外 名

(12)

次に本発明の実施河を示す。

#### 実施例1

プッシングから引出した太さ10 Aの硝子繊維に次の組成を有するサイジング剤を硝子繊維に対する盟形分附着量が0.5 重直男となるよう対与し、200本を集束してストランドとなし、 ※協つてケーキとした。

※ 戦 つ て ケ ー キ と し た 。
※ ポピエマルジョン (固形分 5 0 %)
8.0 w t %
ア - メタクリロキンプロピルメトキシシラン
① 3
ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド
① 3
氷 許減

とのものを加熱 乾燥した場合マイグレーションは少なく、又均一旦つ充分な音 延防止効果を消し 収扱い中帯 観を生じなかつた。 これに対しラウリルトリメチルアンモニウムクロライドの代りに塩化アンモニウムを使用した場合、マイグレーションが 著しく、このため帯電を生ずる部分と生じない部分が生成した。

実施 州2

(11)

## 19 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

## ⑩ 公開特許公報 (A)

昭55—126552

⑤ Int. Cl.³C 03 C 25/02

識別記号

庁内整理番号 6625-4G ❸公開 昭和55年(1980)9月30日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 4 頁)

20特

願 昭54-32318

②出 願 昭54(1979)3月22日

⑫発 明 者 伊藤晴康

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑫発 明 者 二宮佑八

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑪出 願 人 旭フアイバーグラス株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目一

番二号

個代 理 人 弁理士 元橋賢治

外1名

明 細 誓

1.発明の名称 硝子繊維サイジング剤

2. 特許請求の証囲

(ことに Rid 炭栗紋 Cio~ Cisの 直鎖炭化水素基、Rid メチル塞、エチル基、ラウリル 選又はステアリル窓、Ri、 Ridはメチル連、エチル基又はペンジル塞) で表わされる第 4 級アンモニウム塩を含む硝子酸維サイジング制。

#### 3. 発明の鮮細な説明

本が明は硝子酸維を製造する誤用いられるサイシング剤の超成に関するものであり、 帯 国防止効果を有し且プマイグレーンヨン残象の少ないサイシング剤を提供することを目的とする。 硝子酸維ストランドはブツンングから引出された多数の硝子単酸雑にサイシング剤を附与し、減取して高速で回答するマンドレルに飲種されたチューブ( 派製 政はブラスチック製) 上に参

<u> زغت</u> این

取るととによつて製造される。チューブ上に巻 取られたストランドはケーキと呼ばれ、収すれ ば加減して乾燥後巻戻し、ロービング、チョッ ブドストランド、チョップドストランドマット、 愁糸等の製造に使用される。

ロービングは又ブツシングから引出された峭子線維の極めて多級に集束剤を附与して深束してれを直接円筒状に巻取ることによつて製造することもでき、得られた大直冠ロービングは其後乾燥して出荷される。

上記いづれの場合にも相当な厚みにき取られたストランド、ロービングのような硝子酸維束は集束剤で湿つれ状態(通常水分5~20 多位)で得られ使用的に乾燥されるが、このは"マイグレーション"を生ずる。このマイグレーションが大きいと、以下述べるようなトラブルの 原因となる。

ケーキ、 直磁ロービングのように 昭当の 厚み に 巻取られた 硝子 繊維束を 乾燥すると水分はそ の 姿面から 蒸光し、 これに 伴ない内部の 水分が

(2)

特開昭55-126552(2)

次第に接面に移動する。水分が移動すると水分 サイジング剤は通常、と共にサイジング剤を構成する固形成分も移動 別を必須成分として含みし、このため装面部に近い硝子繊維束ほど固形 カップリング剤が加えらいの含有量が大となる。この現象をマイグレー ロービングを乾燥波引出ションと呼ぶが、マイグレーションを生ずると 電気発生によるトラブル 次のようなトラブルが発生する。 ジング剤中に帯電防止剤 止剤としては塩化リチウ

即ち、硝子繊維束に対するサイジング剤の附 措置が不均一となり、品質ムラの原因となる。 装面部に採出した部分はサイジング剤の含有量 が特に大となり時としては漕色を生ずる。

ケーキの場合接面部を形成するストランドは 性理連続しており、この連続したストランドを 取除くことにより、この消色部分のストランド を原料とした製品への混入を防止することがで きる。しかしながら直送ロービングは円筒状に 形成され、この端級部を構成するロービングは ロービングの全長に亘つて飛び飛びに散在する ためこの着色部分だけ除去してロービングを使 別することができず、ロービングを原料とした 製品の品質低下を招来する。

(3)

الساد القتن

(以下本アンモニウム塩という)を含むサイジング剤が値めて好適な結果を与えることを見出 し本発明として提案したものである。

以下述べる実施例にも見る辿り、本発明サイシング剤を使用して得られたロービング、ストランドはマイグレーションが少く充分且つ均一を帯電防止作用を有するほか本発明のサイジング剤を使用して得られた硝子繊維を不飽れポリエステルの補強材として用いてFRPを製造すると透明性が良く、便化速度がはやい耐水性の大きい、FRPが得られることが見出された。

本アンモニウム塩が何故帯電防止作用を有するか、又本アンモニウム塩が不越和ポリエステル樹脂と如何なる反応を行なりかは明らかでない。しかしながら本アンモニウム塩の存在下に不超和ポリエステル樹脂の硬化を行なわせると、不飽和ポリエステル樹脂の硬化が促進され、強固な脳合が神られると共に透明性の高いFRFが減られる。

このため本アンモニウム塩を含むサイジング

サイシング剤は通常、調育剤、フィルム形成 別を必須成分として含み、必要に応じてシラン カップリング剤が加えられる。更にストランド、 ローピングを乾燥波引出し、切断する場合の静 電気発生によるトラブルを妨止する目的でサイ シング剤中に帯電防止剤が添加される。 帯電筋 上剤としては塩化リチウム、塩化アンモニウム は水広く用いられるが、帯電防止剤を添加する とマイグレーションが着しくっ大し、その含有 はが不均一となるため、帯電防止効果を生ずる 部分と生じない部分が生成することが判明した。

本発明者はマイグレーションの少なく均一な 帯電防止作用を有するサイジング剤を诗るため 研究を重ねた結果一般式 R2

(R, -N-R, )+Ce-

(ここに Riは炭素数 Cio~ Cis の直頭炭化水築 速、 Riはメテル基、エチル基、ラウリル連、又 はステアリル基、 Ri、 Ri はメテル基、エチル法、 ペンジル塞)で致わされる第 4 級アンモニウム塩

(4)

; =

利を附与した硝子機雄を不飽和ポリエステル樹脂の補強材として使用すると、樹脂の硬化は硝子 機維補強体と不飽和ポリエステル海脂との発面において開始され、この部分で特に強固な結合が形成されるため、この界面の腰間部分から水が侵入したりするととが防止され、耐水性が向上するものと思われる。

次に本光明を更に具体的に説明する。

本発明においては一般式 P<sub>2</sub> (R<sub>1</sub> -N-R<sub>8</sub> ) + C & -

(ここに R.は炭素奴 Olio~Clie の直頭炭化水素選、Rzはメチル選、エチル選、ラウリル選又はステアリル選、 Ri、 Ri、 Ri はメチル選、エチル選又はペンジル選)で扱わされる第4 減アンモニウム塩を使用する。

本アンモニウム塩において R,としては、 例えばラウリル法、 ステアリル選が好適に使用できる。 本アンモニウム塩として好適に使用できる

(6)

(5)

ものとしては例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルペンジルジメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができ、このうちラウリルトリメチルアンモニウムクロライド及びアルキルペンジルジメチルアンモニウムクロライドが特に好適な結果を与

本アンモニウム塩の添加量は液状サイジング 剤に対し 0 1 ~ 1 富量多とするのが適当である。

本発明のサイジング剤としては本アンモニウム塩の他に必須成分として潤滑剤、フイルム形成剤を含むサイジング液を使用する。

調滑剤としては例えば、ステアリン酸、カブリル酸、又はベラルゴン酸とテトラエチレンペンタミンとの縮合物、脂肪酸のエチレンオキサイト縮合物等を用いることができる。

又フイルム形成剤としては、減粉、澱粉糖導(7)

· 化

にはビニールトリクロロシラン、ビニールートリスーβーメトキシエトキシシラン、ビニールトリエトキシシラン、アーアミノブロビルトリエトキシンラン等である。その他シラン系カツブリング剤としてアーメタクリロキシブロビルトリメトキシシランのような不飽和シラン、3,4-エポキシンクロヘキシルエチルトリメトキンシランのようなエポキシシラン将が挙げられる。

サイシング剤中の調滑剤は 0.05~0.5 減量 多、フイルム形成剤は 1~15 減減多、カップ リング剤は 0.05~0.6 減量多程度とするのが 減当である。

なお本始明補滑削上記放分の他に乳化安定剤 等の訓成分を含有するものを使用することがで まる。

次に本発明サイジング剤の使用方法を硝子線 維ストランドの製造方法を削として説明する。

ブッシングから引出した太さ4~25 µ 程度 の多数の領子線維に本発明サイシング剤を附与し、 特開昭55-126552(3)

本 ( 例名はエチル酸粉、エーテル化は紛)、ポポリレニー ルアル コール、ゼラチンエチル セピニー ルアル トキキンエチル 物性 ボース、 アクリレート 類、テンエポキン 御服 ようられる アクリンクス、 リテンエポキン の のれられる で使用 ウレタン を用いるととがで使用とよる。 なけい られる サイジング 剤を含むもの は 機明 加 を て 更に カップリング 剤を含むとしては 例え は ととができる。 カップリングとしては 例えば ととができる。カップリングとしては 例えば ととができる。カップリングとしては 例えば

で扱わされる。シランカツブリンク剤を用いる ことができる。上式においてRは -CH=CH<sub>2</sub> 又 は -CH<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub> -CH<sub>2</sub> -NH<sub>2</sub> のようなアミノナルキ ル塞であり、R'はCl 又は -OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub> H<sub>3</sub> のよ うな低級アルコキシ話である。そして3 個の R' は同一であつても異なつていてもよい。具体的

優すれば複数群に分割し、100~4000本程度集束してなる硝子機雑ストランドを巻取りケーキとする。このケーキを炉に送り110~150で約00ケーキから並列的にストランドを引出し所定の長さに切断してチョップドストランドを得ることができる。なおサイジング剤の时与量は固形分として硝子被雑に対し0.1~2 重量系程度とするのが過当である。

本発明の方法によつておられた例子は離ストランドは引出し、又乾燥に繰しマイグレーションを生ずることが少なく、充分且つ均一な帯は防止作用を消し、切断等の缺跡重気を発生することがない。

更に又本先明のサイジング剤を使用して得られたストランド製品 (例えばチョンプドストランド) を補強材として使用し、不選和ポリエステル耐脂を含使せしめて酸化せしめFRPを得るとき、硬化速度は大きく、透明性、耐水性の 受れたFRPを得るととができる。

(10)

特開昭55-126552(4)

下記組成のサイジング剤を使用し、実施例1 と同様の縮果を得た。

酢ビエマルジョン(固形分50多)	BO wtg
γ - メタクリロキシブロビルメトキシシラン	D. 3
スラアリルトリメチルアンモニウムクロライト	0.3
氷鲜暖	0. 2
<b>*</b> k	<b>鴻 番</b>

#### 实施例 3

実 18 例 1 , 2 のストランド切断物を不飽和ポリエステル 国脂の補強材として用い透明性に健れ、耐水性の良好な下RPを付ることができた。

特 許 出 順 人 旭フアイバーグラス株式会社

代理人元 横 實 冶 成外

(12)

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例1

プッシングから引出した太さ 1 0 μの硝子級維に次の組成を有するサイジング剤を硝子級維に対する固形分附滑量が 0.5 重量 π となるよう 対与し、2 0 0 本を集束してストランドとなし、 管取つてケーキとした。

※ 取つてケーキとした。
※ Fビエマルジョン(固形分50%)
80wt%
アーメタクリロキシブロビルメトキシシラン
ウリルトリメチルアンモニウムクロライド
0.3
氷山麻椒
水 機
水
機
機
機
機
機
機
機
機
機

このものを 加熱 観察した 場合マイグレーションは少なく、 又将一旦つ死分な 情報的止効 米を消し 収扱い中 背観を生じなかつた。 これに対し ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドの代りに塩化アンモニウムを使用した場合、マイグレーションが 著しく、このため 帯電を生する部分と生じない部分が生成した。

実施 川2

(1)1